

NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY CELL

Patent Number: JP8007926

Publication date: 1996-01-12

Inventor(s): KATO NAOYUKI

Applicant(s): SONY CORP

Requested Patent: JP8007926

Application Number: JP19940157982 19940616

Priority Number(s):

IPC Classification: H01M10/40; H01M4/02

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To provide the non-aqueous electrolyte secondary cell high in energy density and output, and excellent in a cyclic life when a great number of cells are combined with one another so as to be used.

CONSTITUTION: The nonaqueous electrolyte secondary cell is made up of a positive electrode employing lithium compounds as positive electrode active material 3 and 7, a negative electrode employing carbonaceous material 2 and 5 on which lithium can be doped/undoped as negative electrode active material, and of non-aqueous electrolyte. Each bipolar type electrode is used, wherein the positive electrode active material 3 and 7 and the negative electrode active material, 2 and 5 are retained at both sides of a sheet of current collectors 1. By this constitution, high output characteristics can be obtained. Furthermore, the cell high in output and excellent in cyclic characteristics can be provided by using each current collector 1 on which two kinds of foils are rolled out.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-7926

(43)公開日 平成8年(1996)1月12日

(51)Int.Cl.⁶

H 0 1 M 10/40
4/02

識別記号 庁内整理番号

Z
B

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全5頁)

(21)出願番号 特願平6-157982

(22)出願日 平成6年(1994)6月16日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 加藤 尚之

東京都渋谷区渋谷2丁目22番3号 株式会
社ソニー・エナジー・テック内

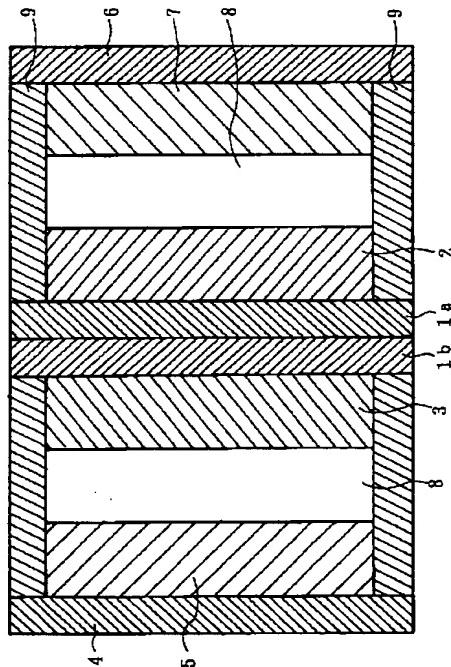
(74)代理人 弁理士 高橋 光男

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【目的】 乾電池を多数個組み合わせて使用する場合において、高エネルギー密度、高出力で且つサイクル寿命の優れた非水電解液二次電池を提供すること。

【構成】 正極活性物質3、7としてリチウム化合物を用いた正極と、負極活性物質2、5としてリチウムをドープし且つ脱ドープしえる炭素質材料を用いた負極と非水電解液からなる非水電解液二次電池において、正極活性物質3、7と負極活性物質2、5が1枚の集電体1の両側に保持されるバイポーラ型電極を使用することにより高出力特性を得ることができる。さらに、前記集電体1に2種類の箔を圧延加工したものを使用することにより、高出力で且つサイクル特性の優れた電池を提供することができる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質としてリチウム化合物を用いた正極と、負極活物質としてリチウムをドープし且つ脱ドープし得る炭素質材料を用いた負極と非水電解液からなる非水電解液二次電池において、正極活物質と負極活物質が1枚の集電体の両側に保持されるバイポーラ型電極を備えたことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 前記バイポーラ型電極の集電体に2種類の箔を圧延加工したものを使用することを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高エネルギー密度化を目的とする非水電解液二次電池の出力特性およびサイクル特性の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子技術の進歩により電子機器の高性能化、小型化、ポータブル化が進み、これら携帯用電子機器に使用される高エネルギー密度電池の要求が強まっている。従来、これらの電子機器に使用される二次電池としては、ニッケル・カドミウム電池や鉛電池等が挙げられるが、これらの電池では放電電位が低く、電池重量および電池体積が大きく、エネルギー密度の高い電池の要求には充分には応じることができないのが実情である。最近、リチウム二次電池はこれらの要求を満たす電池システムとして注目され、盛んに研究が行われている。しかし、金属リチウムやリチウム合金を負極とするリチウム二次電池はサイクル寿命、安全性、急速充電性能等の問題点が認識されるようになり、実用化に対する大きな障害となっている。これらの問題点は負極である金属リチウムの溶解、析出時のデンドライト生成、微細化に起因すると考えられ、一部コイン型で実用化されているにすぎない。

【0003】 これらの問題を解決するために、炭素質材料のようないチウムイオンをドープ、且つ脱ドープ可能な物質を負極とするリチウムイオン二次電池（非水電解液二次電池）の研究開発が盛んに行われている。このリチウムイオン二次電池はリチウムが金属状態で存在しないため、金属リチウム負極に起因するサイクル劣化や安全性に関する問題はなく、また、自己放電も少なく、メモリー効果もないというメリットがある。さらに、正極に酸化還元電位の高いリチウム化合物を用いることにより、電池の電圧が高くなるため、高エネルギー密度を有する特徴を持っている。つまり、ニッケル・カドミウム電池の電圧が1.2V/セルであるのに対して、リチウムイオン二次電池の電圧は3.6V/セルと高く、従来3本のニッケル・カドミウム電池を必要とした電子機器は、リチウムイオン二次電池1本で済むというメリットがある。その結果、リチウムイオン二次電池は消費電力

10

2

の大きい8m/mVTR、CDプレーヤー、ラップトップ・コンピューター、セルラーテレfon等の電池を多数組み合わせることが必要な携帯用電子機器の電源として、今後、大いに期待されている二次電池である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 携帯用電子機器の電源として二次電池が使用される最大の理由は、その消費電流が大きい場合、一次電池では電池交換が頻繁となり、経済的な負担が大きくなるためと考えられる。従って、二次電池は重負荷用途に対応できるものでなくてはならない。さらに、携帯用電子機器の電源としては外部で使用される機会が多く、冬季のスキー場などの低温環境下でも十分に放電ができることが重要なポイントとなってくる。ところが、非水電解液二次電池の電解液は有機溶媒にリチウム塩を溶解して使用するため、電解液としての導電率は水溶液系の電解液と比較して、1/40程度であり極めて小さい。そのため、有機溶媒を用いるリチウムイオン二次電池は基本的に重負荷特性、低温特性が水溶液系二次電池（ニッケル・カドミウム電池、鉛電池）と比較して悪くなる欠点がある。

20

【0005】 上記欠点を補うために、電極の厚さを薄くして有効反応面積を大きくすることが提案されており（「電池技術」、第3巻、P100（1991））、これにより水溶液系二次電池と比較しても、従来よりかなり改良されている。しかし、リチウムイオン二次電池を多数直列接続および並列接続して組み合わせて使用する場合は、セル間接続の抵抗が加算されるため、充放電時の組電池全体の電圧特性は低下する欠点があり、十分な対策になっていないのが現状である。そこで、本発明はこのような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、電池を多数個組み合わせて使用する場合において、高エネルギー密度、高出力で且つサイクル寿命の優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

30

【0006】

【課題を解決するための手段】 そこで、本発明者は鋭意検討の結果、以下のと見いだしたので、図1（バイポーラ型電極の断面構造図）、図2（バイポーラ型電池のモデル図）を参照しながら説明する。従来、電子機器に対応して高い電源電圧を得るために、電池を直列に多数接続する方法が採用されていた。しかし、これではセルとセルを接続する中間端子が必要となり、組電池全体の内部抵抗が大きくなり、高出力が得にくいという問題があった。そこで、正極活物質と負極活物質が1枚の集電体の両側に保持されるバイポーラ型電極を使用することにより、セル間どうしを接続する従来の方法と比較して、セル間を接続する必要がないため抵抗が小さくなり高出力が得られることが分かった。さらに好ましくは、電池を多数接続する場合に充放電時の電圧低下はさらに少なくなり、組電池全体としては高い出力特性が得られる。

40

50

【0007】また、前記集電体に2種類の材質の箔を重ね合わせ圧延加工することにより、サイクル寿命を損ねる事なく、高出力が得られるものである。例えば、バイポーラ型電極の正極活物質はアルミニウム箔に、負極活物質は銅箔に保持されていることが特徴である。従って、正極活物質と負極活物質が1枚の集電体の両側に保持されるバイポーラ型電極を使用することにより、電池を多数接続する時の電池抵抗を小さくすることができ、高出力特性を得ることができる。さらに好ましくは、前記集電体は2種類の箔を圧延加工することにより、サイクル特性の優れた非水電解液二次電池を提供することができる。

【0008】正極に使用する活物質としては、 $L_i_x M O_2$ （但し、Mは1種類以上の遷移金属を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ ）からなり、このリチウムを含むリチウム複合酸化物としては、 $L_i C O O_2$ 、 $L_i N i O_2$ 、 $L_i N i_y C o_{(1-y)} O_2$ ($0.3 \leq y \leq 0.95$)、 $L_i M n_2 O_4$ 、 $L_i F e O_2$ 等が使用される。負極に使用する活物質としては、炭素材料を用いるが、リチウムをドープ、脱ドープ可能なものであれば良く、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子焼成体（フラン樹脂等を適当な温度で焼成して炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭などが使用可能である。好ましいものとしては、（002）面の面間隔が 3.70 \AA 以上、真密度 1.70 g/cm^3 未満であり、且つ空気流中における示差熱分析で 700°C 以上に発熱ピークを有しない炭素材料が用いられる。

【0009】電解液としては、リチウム塩を電解質とし、これを有機溶媒に溶解させた電解液が用いられる。ここで、有機溶媒としては特に限定されるものではないが、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 $1,2$ -ジメトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の単独もしくは2種類以上の混合溶媒が使用可能である。電解質としては、 $L_i C l O_4$ 、 $L_i B F_4$ 、 $L_i P F_6$ 、 $L_i A s F_6$ 、 $L_i C F_3 S O_3$ 等の単独もしくは2種類以上の混合物が使用可能である。また、このような液体状の有機溶媒の代わりにポリエチレンオキサイド（PEO）等の高分子固体電解質を使用しても良いのは明らかである。

【0010】

【作用】正極活物質としてリチウム化合物を用いた正極と、負極活物質としてリチウムをドープし且つ脱ドープし得る炭素質材料を用いた負極と非水電解液からなる非水電解液二次電池を多数接続する場合において、正極活物質と負極活物質が1枚の集電体の両側に保持されるバイポーラ型電極を使用することにより、セル間の抵抗を小さくすることができるため、充放電時の電圧降下は少なく、高出力特性を得ることができる。さらに好ましく

は、前記集電体は2種類の箔を圧延加工したものを使用することにより、サイクル特性を損ねることなく、出力特性の優れた電池を得ることができる。したがって、本発明によれば、高エネルギー密度、高出力密度、且つサイクル寿命特性の優れた非水電解液二次電池を提供することができる。

【0011】

【実施例】本発明の実施例を図面と共に説明する。

実施例1

図1に示すバイポーラ型電池は次のように作成した。厚さが $20 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔と厚さが $10 \mu\text{m}$ の銅箔を圧延加工することにより1枚の集電体1を製造した。負極活物質2は出発原料に石油ピッチを用いてこれを酸素を含む官能基を $10\sim20\%$ 導入（酸素架橋）した後、不活性ガス中 1000°C で焼成して得られたガラス状炭素材料に近い性質の難黒鉛化炭素材料を用いた。このようにして得られた炭素材料を90重量%、結着材としてポリフッ化ビニリデン10重量%の割合で混合して負極合剤を作成し、N-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状にした。さらに、このスラリーを材質が銅である集電体1の片面集電部1aに塗布し、乾燥した。次に、正極活物質3は炭酸コバルトと炭酸リチウムを $L_i/C_o=1$ となるように混合し、空気中で 900°C で5時間焼成し、 $L_i C o O_2$ を得た。この $L_i C o O_2$ を正極活物質とし、 $L_i C o O_2$ を91重量%、導電材としてグラファイトを6重量%、ポリフッ化ビニリデン3重量%を混合して正極合剤を作成し、N-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状にした。さらに、このスラリーを材質がアルミニウムである集電体1の片面集電部1bに塗布し、乾燥した。その後、ローラープレス機で圧縮成型し、バイポーラ型電極を作成した。

【0012】次に、図2に示すように上記負極合剤のスラリーを負極活物質5とし、厚さが $10 \mu\text{m}$ の銅箔である集電体4に塗布し、乾燥後、ローラープレス機で圧縮成型し、負極の端板を作成した。次に、上記正極合剤のスラリーを正極活物質7とし、厚さが $20 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔である集電体6に塗布し、乾燥後、ローラープレス機で圧縮成型し、正極の端板を作成した。これらの電極を所望の大きさに切断し、バイポーラ型電極1枚、正極端板1枚、負極端板1枚、厚さが $25 \mu\text{m}$ の微多孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータ8および絶縁部9を設けた電極群を作成した。その後、プロピレンカーボネート50v/o%、ジエチルカーボネート50v/o%の混合溶媒に $L_i P F_6$ を1モルを溶解させた電解液を注入し、2直列タイプのバイポーラ型電池を作成した。

【0013】実施例2

バイポーラ型電極2枚、正極端板1枚、負極端板1枚を用いたこと以外は実施例1と同様にして3直列タイプの

5

バイポーラ型電池を作成した。

実施例3

バイポーラ型電極3枚、正極端板1枚、負極端板1枚を用いたこと以外は実施例1と同様にして4直列タイプのバイポーラ型電池を作成した。

実施例4

厚さが $20\mu\text{m}$ のタンタル箔の片面に負極活性物質を、もう一方の片面に正極活性物質を塗布し、乾燥後、ローラープレス機で圧縮成型したこと以外は実施例1と同様にして2直列タイプのバイポーラ型電池を作成した。

実施例5

厚さが $10\mu\text{m}$ のステンレス箔の片面に負極活性物質を、もう一方の片面に正極活性物質を塗布し、乾燥後、ローラープレス機で圧縮成型したこと以外は実施例1と同様にして2直列タイプのバイポーラ型電池を作成した。

【0014】比較例1

正極端板1枚、負極端板1枚を厚さが $25\mu\text{m}$ の微多孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータを介して電極群を作成した。その後、プロビレンカーボネート5*

6

* $0\text{v}01\%$ 、ジエチルカルボネート $50\text{v}01\%$ の混合溶媒にLiPF₆を1モル溶解させた電解液を注入し、この電池を2セル電池外部で直列に接続し、2直列タイプの電池を作成した。

比較例2

電池を3セル直列に接続したこと以外は比較例1と同様にして3直列タイプの電池を作成した。

比較例3

電池を4セル直列に接続したこと以外は比較例1と同様にして4直列タイプの電池を作成した。

【0015】放電電流密度 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 、終止電圧 2.75V の条件で放電を行い、充電電圧 4.20V 、充電電流密度 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 、充電時間2.5時間の条件で充電を行うサイクル寿命試験を行った。2サイクル目の初期容量に対する100サイクル目の容量維持率を表1に示す。さらに、放電電流密度 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ で1秒間放電したときの電圧降下を表1に示す。

【表1】

試験結果

	容量維持率(%)	1秒後の電圧降下(V)
実施例1	95.0	0.32
実施例2	94.7	0.38
実施例3	94.8	0.40
実施例4	92.0	0.36
実施例5	92.5	0.34
比較例1	93.0	0.62
比較例2	92.4	1.30
比較例3	92.1	1.98

【0016】表1より実施例1～5および比較例1～3の電圧降下値の比較において、従来の電池構造と比べてバイポーラ型電池は重負荷で放電したときの電圧降下は少ないことがわかる。これは、バイポーラ型電極を用いているためにセル間どうしの接続はなくなり、電池の内部抵抗が小さくなつたためと考えられる。次に、電池を多数直列に接続する場合には、その効果は非常に大きくなることがわかる。また、実施例1～3と実施例4～5の充放電サイクルに伴う容量維持率の比較において、さらに好ましくは、バイポーラ型電極の中でも集電体に材質の異なる2種類の箔を圧延加工したほうが容量維持率は高い。これは、それぞれの極性に適した材質の箔を用いているためと推測される。

【0017】

【発明の効果】正極活性物質としてリチウム化合物を用いた正極と、負極活性物質としてリチウムをドープし、かつ脱ドープし得る炭素質材料を用いた負極と非水電解液か

らなる非水電解液二次電池において、正極活性物質と負極活性物質が1枚の集電体の両側に保持されるバイポーラ型電極を使用することにより高出力特性を得ることができる。さらに、前記集電体に2種類の箔を圧延加工したものを使用することにより、高出力でかつサイクル特性の優れた電池を提供することができ、工業的価値は大きい。

40 【図面の簡単な説明】

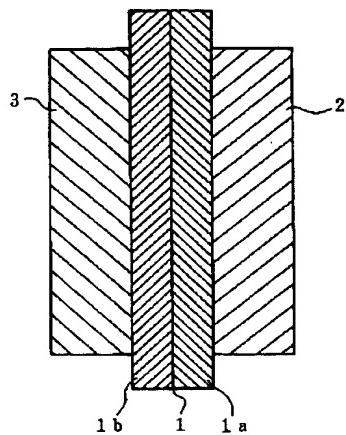
【図1】本発明の一実施例のバイポーラ型電池の作製過程の断面図である。

【図2】本発明の一実施例のバイポーラ型電池の断面図である。

【符号の説明】

1…集電体、2、5…負極活性物質、3、7…正極活性物質、4…負極集電体、6…正極集電体、8…セパレータ、9…絶縁部

【図1】



【図2】

